

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62180080
PUBLICATION DATE : 07-08-87

APPLICATION DATE : 31-01-86
APPLICATION NUMBER : 61020795

APPLICANT : KOBE STEEL LTD;

INVENTOR : NAKAMURA KANJI;

INT.CL. : C23C 22/06 C23C 22/24

TITLE : PRODUCTION OF PROTECTIVE FILM FOR BLACK GALVANIZED STEEL SHEET

ABSTRACT : PURPOSE: To form a dense and beautiful protective film which has excellent wear resistance, workability and corrosion resistance and does not ruin the appearance by subjecting a galvanized steel sheet to a blackening treatment then forming single or plural layers of coating type chromate films on the surface thereof.

CONSTITUTION: Single or ≥ 2 layers of the plating layers of a Zn alloy which consists essentially of Zn and contains ≥ 1 kinds of Ni, Co or Mo at 0.5-30wt% Ni and Co and 0.5-10% Mo. Such galvanized steel sheet is subjected to the blackening treatment by a blackening treating liquid contg. 0.1-20% acid such as hydrochloric acid and 0.1-20% oxidizing agent such as hydrogen peroxide water. Single or ≥ 2 layers of the coating type chromate films are formed on the surface of the steel sheet after the above-mentioned treatment or the above- mentioned chromate films and/or single or ≥ 2 layers of the films are formed by coating a soln. contg. ≥ 1 kinds among silicic acid colloid, water glass, silane coupling agent, org. resin, aq. resin, and chromic anhydride on the surface and drying the coating. The protective film for the black galvanized steel sheet is thereby formed.

COPYRIGHT: (C) JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-180080

⑮ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月7日

C 23 C 22/06
22/24

8520-4K
8520-4K

審査請求 未請求 発明の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 黒色亜鉛めつき鋼板の保護皮膜製造法

⑰ 特 願 昭61-20795

⑱ 出 願 昭61(1986)1月31日

① 発 明 者 野 村 伸 吾 明石市朝霧山手町12-24
② 発 明 者 中 村 寛 司 加古川市平岡町二俣1012の1
③ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
④ 代 理 人 弁理士 福森 久夫 外1名

明 細 書

1 発明の名称

黒色亜鉛めつき鋼板の保護皮膜製造法

2 特許請求の範囲

(1) Ni、Co又はMoの1種以上をNi、Coについて0.5~30wt%、Moについて0.5~10wt%含有する亜鉛を主成分とする亜鉛合金のめつき層を単層あるいは2層以上有する鋼板を0.1~20wt%の酸および0.1~20wt%の酸化剤を含有する黒色化処理液により黒色化処理し、次いで、黒色化処理した該鋼板の表面に塗付型クロメート皮膜を単層又は2層以上形成せしめることを特徴とする黒色亜鉛めつき鋼板の保護皮膜製造法。

(2) Ni、Co又はMoの1種以上をNi、Coについて0.5~30wt%、Moについて0.5~10wt%含有する亜鉛を主成分とする亜鉛合金のめつき層を単層あるいは2層以上有する鋼板を0.1~20wt%の酸および0.1~20wt%の酸化剤を含有する黒色化処理液によ

り黒色化処理し、次いで、黒色化処理した該鋼板の表面にケイ酸コロイド、水ガラス、シランカップリング剤、有機樹脂、水性樹脂、無水クロム酸のうち1種あるいは2種以上を含んだ溶液を塗付・乾燥して皮膜を単層あるいは2層以上形成せしめることを特徴とする黒色亜鉛めつき鋼板の保護皮膜製造法。

(3) Ni、Co又はMoの1種以上をNi、Coについて0.5~30wt%、Moについて0.5~10wt%含有する亜鉛を主成分とする亜鉛合金のめつき層を単層あるいは2層以上有する鋼板を0.1~20wt%の酸および0.1~20wt%の酸化剤を含有する黒色化処理液により黒色化処理し、次いで、黒色化処理した該鋼板の表面に塗付型クロメート皮膜を単層又は2層以上形成せしめ、さらに、該クロメート皮膜上に、ケイ酸コロイド、水ガラス、シランカップリング剤、有機樹脂、水性樹脂、無水クロム酸のうち1種あるいは2種以上を含んだ溶液を塗付・乾燥して皮膜を単層あるいは2層以上形成せしめること

を特徴とする黒色亜鉛めっき鋼板の保護皮膜製造法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は黒色亜鉛めっき鋼板の保護皮膜製造法に関し、より詳しくは、亜鉛合金めっき鋼板に黒色化処理を施したのちに、加工性及び耐食性にすぐれた保護皮膜を形成せしめる黒色亜鉛めっき鋼板の保護皮膜製造法に関する。

〔従来技術〕

従来、装飾性、光吸収性、吸熱性あるいは光反射防止性を向上させた黒色化鋼板は、家電製品のシェーン類や複写機の光学系の周辺部品に数多く利用されてきた。

しかし近年、コスト低減の目的から、加工後に塗装を行なうという従来の黒色化方法から、あらかじめ黒色化された亜鉛合金めっき鋼板を使用する方法に代わりつつある。

このようにあらかじめ黒色化する場合には、黒色化後加工を行なうことになるので、かかる鋼板

にはすぐれた加工性が要求される。

また、黒色化されためっき鋼板は、それ自体耐摩耗性に乏しく、非常に磨つき易く黒色化皮膜の美観が著しくそこなわれやすい。そして、磨部から発錆し、発錆すると、白色の腐食精製物を生成し、緻密美観な外観が損なわれる。

黒色化された亜鉛合金めっき鋼板に皮膜を形成させたものとしては、表面に、陽極電解処理を施したものが知られている（特開昭58-154190）。

〔発明が解決しようとする問題点〕

（発明が解決しようとする問題点）

特開昭58-154190に開示された技術においても、耐摩耗性を十分には向上させることができず、従来技術で述べたような発錆が生じ、緻密な外観が損なわれるという問題は解決されていない。

また、黒色化された亜鉛合金めっき鋼板は加工時には表面の黒色化層が一層磨つき易く、加工後に出水噴霧試験（JIS2371）により耐食性

を調べると白錆が発生し、緻密な黒色化表面が損なわれてしまう。

〔問題点を解決するための技術的手段〕

（第1発明）

本出願に係る第1発明は、Ni、Co又はMoの1種以上をNi、Coについて0.5～3.0wt%、Moについて0.5～1.0wt%含有する亜鉛を主成分とする亜鉛合金のめっき層を単層あるいは2層以上有する鋼板を0.1～2.0wt%の酸および0.1～2.0wt%の酸化剤を含む黒色化処理液により黒色化処理し、次いで、黒色化処理した該鋼板の表面に塗付型クロメート皮膜を単層又は2層以上形成せしめることを特徴とする黒色亜鉛めっき鋼板の保護皮膜製造法である。

ここで黒色化液を構成する酸としては、たとえば、塩酸、硫酸、硝酸、ピロリン酸、過塩素酸、有機酸等を用いればよい。

この酸の濃度は0.1～2.0wt%とする。0.1wt%未満では適当な処理時間（2～3分

以内）内では黒色化しない。また、2.0wt%を越えると黒色化反応が速くなり反応をコントロールできなくなる。

一方、酸化剤としては、たとえば、過酸化水素水、亜硝酸、過マンガン酸塩化塩素酸塩等を用いればよい。

酸化剤の濃度は、0.1～2.0wt%とする。0.1wt%未満では適当な処理時間（2～3分以内）内では黒色化しない。また、2.0wt%を越えると黒色化反応が速くなり反応をコントロールできなくなる。

なお、黒色化処理は、たとえば、浸漬、スプレー吹付等によればよい。

第1発明においては、黒色化処理後塗付型クロメート皮膜を単層又は2層以上形成する。ここで、塗付型クロメート皮膜とは、クロム酸、ケイ酸化合物及び微量添加剤を含有した溶液を塗付・乾燥して得られる皮膜であり、めっき表面をETCHINGしながらクロメート皮膜を形成するという従来の反応型クロメート皮膜とは異なる。

特開昭62-180080 (3)

なお、皮膜は、皮膜量 $0.01 \text{ g} \sim 1 \text{ g}/\text{m}^2$ の範囲内で塗付することが好ましい。

(第2発明)

本出願に係る第2発明は、Ni、Co又はMoの1種以上をNi、Coについて $0.5 \sim 30 \text{ wt}\%$ 、Moについて $0.5 \sim 10 \text{ wt}\%$ 含有する亜鉛を主成分とする亜鉛合金のめっき層を単層あるいは2層以上有する鋼板を $0.1 \sim 20 \text{ wt}\%$ の酸および $0.1 \sim 20 \text{ wt}\%$ の酸化剤を含有する黒色化処理液により黒色化処理し、次いで、黒色化処理した該鋼板の表面にケイ酸コロイド、水ガラス、シランカップリング剤、有機樹脂、水性樹脂、無水クロム酸のうち1種あるいは2種以上を含んだ溶液を塗付・乾燥して皮膜を単層あるいは2層以上形成せしめることを特徴とする黒色亜鉛めっき鋼板の保護皮膜製造法である。

黒色化処理に用いる酸、酸化剤の種類及びこれらの濃度については第1発明で述べたと同様である。

本発明においては、黒色化処理した該鋼板の表

面 $\text{wt}\%$ 、Moについて $0.5 \sim 10 \text{ wt}\%$ 含有する亜鉛を主成分とする亜鉛合金のめっき層を単層あるいは2層以上有する鋼板を $0.1 \sim 20 \text{ wt}\%$ の酸および $0.1 \sim 20 \text{ wt}\%$ の酸化剤を含有する黒色化処理液により黒色化処理し、次いで、黒色化処理した該鋼板の表面に塗付型クロメート皮膜を単層又は2層以上形成せしめ、さらに、該クロメート皮膜上に、ケイ酸コロイド、水ガラス、シランカップリング剤、有機樹脂、水性樹脂、無水クロム酸のうち1種あるいは2種以上を含んだ溶液を塗付・乾燥して皮膜を単層あるいは2層以上形成せしめることを特徴とする黒色亜鉛めっき鋼板の保護皮膜製造法である。

すなわち、第3発明においては、まず、第1発明で述べた皮膜を形成後、該皮膜上に第2発明で述べた皮膜を形成せしめるものである。

〔発明の実施例〕

(第1発明の実施例)

<実施例1.1>

Zn-Ni合金めっき (Ni含有率 $12 \text{ wt}\%$)

面にケイ酸コロイド、水ガラス、シランカップリング剤、有機樹脂、水性樹脂、無水クロム酸のうち1種あるいは2種以上を含んだ溶液を塗付・乾燥して皮膜を単層あるいは2層以上形成せしめる。

かかる層の形成手段については特に限定しないが、無水クロム酸、コイグリンシリカ、リン酸を含有した溶液を、皮膜量を $0.01 \text{ g} \sim 1 \text{ g}/\text{m}^2$ の範囲内で塗付することが好ましい。

有機樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂等を用いればよい。

水性樹脂は、エマルジョン型の樹脂を示し、たとえば、アクリル-スチレン、エポキシエステル、アクリル、ポリ酢酸ビニル、ポリスエチレン、エチレン-酢酸ビニル、コポリマー系のエマルジョン樹脂等を用いればよい。

(第3発明)

本出願に係る第3発明は、Ni、Co又はMoの1種以上をNi、Coについて $0.5 \sim 30$

$\text{wt}\%$ 、Moについて $0.5 \sim 10 \text{ wt}\%$ 含有する亜鉛を主成分とする亜鉛合金のめっき層を単層あるいは2層以上有する鋼板を $0.1 \sim 20 \text{ wt}\%$ の酸および $0.1 \sim 20 \text{ wt}\%$ の酸化剤を含有する黒色化処理液により黒色化処理し、次いで、黒色化処理したZn-Niめっき鋼板上に、塗付型クロメート溶液 (無水クロム酸、コイグリンシリカ、リン酸の混合溶液) をクロム付着量が $100 \text{ g}/\text{m}^2$ 塗付となる厚さに塗付・乾燥した。

次いで、黒色化したZn-Niめっき鋼板上に、塗付型クロメート溶液 (無水クロム酸、コイグリンシリカ、リン酸の混合溶液) をクロム付着量が $100 \text{ g}/\text{m}^2$ 塗付となる厚さに塗付・乾燥した。

(第2発明の実施例)

<実施例2.1>

第1実施例と同様に亜鉛-ニッケル合金めっきを黒色化処理し、シランカップリング剤 (信越化学社製) を塗付したのちロール絞りを行った。皮膜厚さ $1 \text{ g}/\text{m}^2$ とした。

<実施例2.2>

第1実施例と同様に亜鉛-ニッケル合金めっきを黒色化処理したのち、ケイ酸コロイド (日産化学社製) と水ガラス3号を重量比で $8:2$ の割合で混合した溶液を、黒色化したZn-Niめっき

鋼板上に塗付・乾燥した。皮膜付着量は 2 g/m^2 とした。

<実施例 2 3>

第1実施例と同様に亜鉛-ニッケル合金めっきを黒色化処理したのち、無水クロム酸と水性アクリルエマルジョンを1:10の比率で混合し、黒色化したZn-Niめっき鋼板に塗付したのちロール絞りを行ない、乾燥した。皮膜付着量は 3 g/m^2 とした。

<実施例 2 4>

第1実施例と同様に亜鉛-ニッケル合金めっきを黒色化処理したのち、水性アクリルエマルジョンを、黒色化したZn-Niめっき鋼板上に塗付ロール絞りを施したのち乾燥し、皮膜付着量は 5 g/m^2 とした。

<実施例 2 5>

第1実施例と同様に亜鉛-ニッケル合金めっきを黒色化処理したのち、水性アクリルエマルジョン:コロイダルシリカ:シランカップリング剤を重量比で12:20:1の比率で混合し、黒色化

メート(無水クロム酸、コロイダルシリカ、リン酸)を、クロム付着量が 100 g/m^2 となるよう塗付したのち、シランカップリング剤を 1 g/m^2 塗付、乾燥後、水性アクリルエマルジョンを $1\sim 2\text{ g/m}^2$ 塗付・乾燥した。

<比較例 1>

第1実施例と同様に亜鉛-ニッケル合金めっきを黒色化処理した。保護皮膜は施さなかった(無処理)

(各種試験)

以上のようにして皮膜を形成した黒色亜鉛めっき鋼板につき次の項目の試験を行なった。

① 黒色度

黒色度は色差計(スガ試験機社製)により測定した。L値は小さい程黒色度が良好であることを示す。

② 外観の均一性

外観の均一性は目視により観察した。

③ 耐食性

耐食性は、出水噴霧試験(JIS Z 371)に

したZn-Niめっき鋼板上に塗付したのちロール絞り、乾燥をおこなった。

<実施例 2 6>

第1実施例と同様に亜鉛-ニッケル合金めっきを黒色化処理したのち、水性エポキシエマルジョンを黒色化したZn-Niめっき鋼板上に塗付、乾燥した。皮膜付着量を 3 g/m^2 とした。

(第3発明の実施例)

<実施例 3 1>

第1実施例と同様に亜鉛-ニッケル合金めっきを黒色化処理したのち、第1層として塗付クロモート(無水クロム酸、コロイダルシリカ、リン酸)をクロム付着量が 100 mg/m^2 となる厚さ塗付・乾燥後、第2層としてケイ酸コロイド(日産化学社製)と水ガラス3号を重量比で8:2の割合で混合した溶液を塗布・乾燥した。皮膜は、付着量 2 g/m^2 とした。

<実施例 3 2>

第1実施例と同様に亜鉛-ニッケル合金めっきを黒色化処理したのち、第1層として塗付型クロ

モート5%出水にて行ない、白錆発生までの時間を測定した。

④ 加工後の黒色度

90°の曲げ加工を行ない、加工後の黒色度の变化を目視により測定した。

以上の結果をまとめて第1表に示す。

第1表に示すように、実施例における加工前の黒色度は比較例に比べ遜色はない。しかし、実施例においては、加工後の黒色度、外観の均一性、耐食性はいずれも比較例に比べ優れている。特に実施例12~15については、外観の均一性は著しく優れている。

[発明の効果]

本発明に係る第1発明から第3発明によれば、耐摩耗性に優れ、黒色化皮膜の美観を損なうことなく、また、発錆することなく、緻密美麗な外観が得られることのない黒色亜鉛めっき鋼板を得ることができる。

また、着色処理過程で表面に発生した微妙な色調ムラが消失し、均一な表面色調が得られる。

特開昭62-180080 (5)

第1表

	加工前 黒色度 L 値	外観の 均一性 ※ 1	耐食性 (時間)	加工後の 黒色度 ※ 2
実施例11	18	△	24	○
実施例21	18	△	12	○
実施例22	10	○	12	◎
実施例23	10	○	430	◎
実施例24	10	○	48	◎
実施例25	12	○	24	◎
実施例26	10	○	40	◎
実施例31	14	△	24	◎
実施例32	16	△	100	◎
比較例1	9	×	< 2	×

※黒色度は色差計（スガ試験機社製）により測定した。

L 値は小さい程黒色度良好。

※加工は90°曲げ後の黒色度の目視判定

※1 ◎均一、○均一、△若干ムラ有、×ムラ有リ

※2 ◎若しい変化なし、○若干の黒色度の低下、

×若しい黒色度の低下

THIS PAGE BLANK (USPTO)